

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>D01F 2/00, 13/02, C08B 1/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/00589</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Januar 1998 (08.01.98)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/AT97/00147 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 1. Juli 1997 (01.07.97) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> A 1165/96 2. Juli 1996 (02.07.96) AT <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KALT, Wolfram [AT/AT]; Waldstrasse 27/7, A-4860 Lenzing (AT). MÄNNER, Johann [AT/AT]; Bach 97, A-4852 Weyregg (AT). EICHINGER, Dieter [AT/AT]; Demmelleiten 24, A-4840 Vöcklabruck (AT). FIRGO, Heinrich [AT/AT]; Oberstadtgras 7/4, A-4840 Vöcklabruck (AT). <b>(74) Anwälte:</b> SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PREPARATION OF AN AQUEOUS SOLUTION OF N-METHYLMORPHOLIN-N-OXIDE <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER WÄSSRIGEN LÖSUNG VON N-METHYLMORPHOLIN-N-OXID <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a process for the preparation of a solution of N-methylmorpholin-N-oxide in water, which solution is used in the amine oxide process. The preparation process is characterised by the following steps: (a) an aqueous solution (A) is provided which contains N-methylmorpholine and is derived from the amine oxide process; (b) subsequently another aqueous solution (B) is added to said solution (A), and contains N-methylmorpholine, and a solution (C) is produced which (c) is treated with an oxidant to oxidise N-methylmorpholine to form N-methylmorpholin-N-oxide, a solution (D) of N-methylmorpholin-N-oxide being formed in water.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung von N-Methylmorpholin-N-oxid in Wasser, welche im Aminoxidverfahren eingesetzt wird, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte, daß (a) eine wäßrige Lösung (A) vorgesehen wird, welche N-Methylmorpholin enthält und aus dem Aminoxidverfahren stammt, wonach (b) diese Lösung (A) mit einer weiteren wäßrigen Lösung (B) versetzt wird, welche N-Methylmorpholin enthält, wobei eine Lösung (C) entsteht, die (c) mit einem Oxidationsmittel behandelt wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren, wobei eine Lösung (D) von N-Methylmorpholin-N-oxid in Wasser gebildet wird.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	R	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Lösung von  
N-Methylmorpholin-N-oxid

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung von N-Methylmorpholin-N-oxid in Wasser, welche im Aminoxidverfahren eingesetzt wird. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, insbesondere Fasern und Folien.

Seit einigen Jahrzehnten wird nach Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper gesucht, welche das heute in großem Maßstab angewendete Viskoseverfahren ersetzen sollen. Als eine nicht zuletzt wegen einer besseren Umweltverträglichkeit interessante Alternative hat sich dabei herauskristallisiert, Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper, z.B. Fasern, Folien und anderen Formkörpern, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell. Unter einem organischen Lösungsmittel wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser sehr gut zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 553 070 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloselösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Die Herstellung formbarer Lösungen von Cellulose in tertiären Aminoxiden und deren Weiterverarbeitung zu Formkörpern wird für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung und der vorliegenden Patentansprüche allgemein als Aminoxidverfahren bezeichnet.

In der EP-A - 0 356 419 ist ein Aminoxidverfahren zur Herstellung spinnbarer Celluloselösungen beschrieben, welches als Ausgangsmaterial u.a. eine Suspension von Cellulose in flüssigem, wäßrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Dieses Verfahren besteht darin, daß die Suspension in einem Dünnschichtbehandlungsapparat einstufig und kontinuierlich in eine formbare Lösung übergeführt wird. Die formbare Lösung wird schließlich in einem Formwerkzeug, z.B. einer Spinn Düse, zu Filamenten versponnen, die durch ein Fällbad geführt werden.

Im Fällbad wird die Cellulose ausgefällt. Das tertiäre Aminoxid reichert sich im Fällbad an. Der Gehalt an Aminoxid im Fällbad kann dabei bis zu 30 Gew.-% betragen. Für die Wirtschaftlichkeit des Aminoxidverfahrens ist es von entscheidender Bedeutung, das Aminoxid möglichst vollständig zurückzugewinnen und neuerlich zur Herstellung einer formbaren Celluloselösung zu verwenden. Es ist somit erforderlich, aus dem Fällbad NMMO rückzugewinnen.

Mit dem Aminoxid reichern sich im Fällbad jedoch auch Abbauprodukte des Aminoxidverfahrens an. Diese Abbauprodukte können stark gefärbt sein und damit die Qualität der hergestellten cellulosischen Formkörper beeinträchtigen. Andere Stoffe wiederum können zusätzlich ein Sicherheitsrisiko darstellen, da das Aminoxid unter gewissen Bedingungen zu stark exothermen Zersetzungsreaktionen neigt und diese Zersetzungsreaktionen von bestimmten Stoffen induziert oder beschleunigt werden können. Diese Stoffe müssen vor der Konzentrierung und Abtrennung von NMMO aus dem aufzuarbeitenden Fällbad entfernt werden.

Nach dem Entfernen dieser unerwünschten Stoffe wird aus dem gereinigten Fällbad, welches gegebenenfalls mit anderen Prozeßwässern des Aminoxidverfahrens, wie z.B. Brüdenkondensaten, die bei der Herstellung der Celluloselösung anfallen, vereinigt wird, Wasser abgezogen. Dies kann

beispielsweise durch Eindampfen geschehen. Im Sumpf dieser Eindampfung fällt hochkonzentriertes, wäßriges Aminoxid an, welches wieder in das Aminoxidverfahren rezykliert wird. Die Brüden der Eindampfung bestehen hauptsächlich aus Wasser, in welchem aber auch erhebliche Mengen an N-Methylmorpholin, das hauptsächlichliche Abbauprodukt des NMMO, gelöst sind. Die Brüden enthalten pro Liter typischerweise z.B. bis zu 1000 mg NMMO und 240 mg N-Methylmorpholin. Diese Brüden werden zweckmäßigerweise konzentriert, beispielsweise durch Umkehrosmose.

Um die Kreisläufe weitestgehend zu schließen und auch die Verluste an NMMO möglichst gering zu halten, ist man bemüht, das N-Methylmorpholin wieder zu NMMO zu oxidieren. Dies gelingt beispielsweise mit einem peroxidischen Oxidationsmittel.

Ein Verfahren zur präparativen Herstellung von tertiären Aminoxiden durch Oxidation von tertiären Aminen ist beispielsweise aus der EP-A - 0 092 862 bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird das Aminoxid in einem wäßrigen Lösungsmittel mit molekularem Sauerstoff unter Druck oxidiert, welches Lösungsmittel einen pH-Wert aufweist, der etwa gleich hoch oder höher als der pKa-Wert des tertiären Amins ist.

Die DD-A - 259 863 betrifft die Herstellung wäßriger NMMO-Lösungen durch Oxidation von N-Methylmorpholin mit  $H_2O_2$  und Leiten der Reaktionslösung über eine oder mehrere Austauschersäulen, die mit sulfonatgruppenhaltigem Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisat gefüllt sind, sowie durch Einstellen eines pH-Wertes der Lösung auf Werte zwischen 8 und 5 durch Zusatz von Phosphorsäure.

Die Oxidation von N-Methylmorpholin mit  $H_2O_2$  zu NMMO ist z.B. aus der EP-A - 0 254 803 bekannt. Aus der DE-A -4 140 259 ist die Herstellung von NMMO bekannt, bei welchem Verfahren die Bildung von Nitrosaminen hintangehalten wird, indem primäre

und sekundäre Amine z.B. mit Säurehalogeniden abgefangen werden. Die EP-A - 0 320 690 beschreibt die Herstellung von im wesentlichen nitrosaminfreien Aminoxyden durch Oxidation mittels Peroxiden in Gegenwart einer Kombination von  $\text{CO}_2$ /Ascorbinsäure, welche als Nitrosamininhibitor wirkt. Aus der EP-A - 0 401 503 ist die Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Wasser und einem Cosolvens, vorzugsweise ein Carbonsäureester, bekannt. Gemäß der FR-A - 8 808 039 wird die Oxidation unter Zusatz von  $\text{CO}_2$  durchgeführt, und gemäß der US-A - 5,216,154 wird die Oxidation zu NMMO in reiner  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre durchgeführt.

Im Aminoxydverfahren kommt es trotz weitgehend geschlossener Arbeitsweise zu Solvensverlusten, welche einerseits auf Verdünnungsschritte bei der Faserreinigung, der Ausschleusung der Faser selbst, wie auch insbesondere auf den in der Literatur beschriebenen chemischen Abbau von NMMO unter thermischer Belastung im Prozeßverlauf zurückzuführen sind (Lang H. et al., Cell. Chem. Technol. 20, 1986, Nr. 3, Seite 289; und Taeger E. et al., Formeln, Faserstoffe, Fertigware 4, 1985, Seiten 14-22). Trotz zahlreicher Optimierungsversuche zur Minimierung des Abbauverhaltens (z.B. durch den Einsatz von chemischen Stabilisatoren) ist es bis heute nicht gelungen, derartige Reaktionen gänzlich hintanzuhalten. Aus diesen Gründen ist im Stand der Technik eine regelmäßige Zuführung von NMMO notwendig. Gemäß der EP-A - 0 448 924 der Anmelderin kann ein Teil der in sehr verdünnten Lösungen vorliegenden Abbauprodukte des NMMO, insbesondere N-Methylmorpholin, aufkonzentriert und anschließend in bekannter Weise zu NMMO rückoxidiert werden, welches wieder in das Aminoxydverfahren eingeschleust wird.

Diese Rückoxidation des in den Brüden enthaltenen Abbauproduktes NMM zu NMMO verringert zwar die Verluste an teurem NMMO, verhindert jedoch nicht, daß dem Aminoxydverfahren zusätzlich bis zu einige Prozent NMMO pro Kilogramm verarbeitetem Zellstoff zugeführt werden müssen.

Ein Nachteil dieser Verfahrensweise besteht im hohen Preis für technisches NMMO, das dem Aminoxidverfahren ständig zugeführt werden muß.

Die vorliegende Erfindung setzt sich daher zum Ziel, diesen Nachteil zu beseitigen und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei welchem die Zugabe von frischem NMMO weitgehend reduziert bzw. sogar vermieden werden kann.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren zur Herstellung einer Lösung von N-Methylmorpholin-N-oxid in Wasser, welche im Aminoxidverfahren eingesetzt wird, gelöst, welches gekennzeichnet ist durch die folgenden Schritte, daß

- (a) eine wäßrige Lösung (A) vorgesehen wird, welche N-Methylmorpholin enthält und aus dem Aminoxidverfahren stammt, wonach
- (b) diese Lösung (A) mit einer weiteren wäßrigen Lösung (B) versetzt wird, welche N-Methylmorpholin enthält, wobei eine Lösung (C) entsteht, die
- (c) mit einem Oxidationsmittel behandelt wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren, wobei eine Lösung (D) von N-Methylmorpholin-N-oxid in Wasser gebildet wird, die im Aminoxidverfahren eingesetzt wird.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, der Lösung (A) mit der Lösung (B) mindestens so viel N-Methylmorpholin zuzugeben, wie in der Lösung (A) enthalten ist.

Als Oxidationsmittel wird am besten ein Peroxid eingesetzt.

Es ist bekannt, daß die aus dem Aminoxidverfahren stammende wäßrige Lösung (A) neben N-Methylmorpholin noch Morpholin enthält. Dieses Morpholin stellt im Rahmen der Oxidation eine Vorstufe des toxischen N-Nitrosomorpholins dar. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben erkannt, daß die Bildung des

toxischen N-Nitrosomorpholins zurückgedrängt werden kann, wenn die mit dem Oxidationsmittel zu behandelnde Lösung (C) einen pH-Wert zwischen 6,0 und 9,0 aufweist. Es hat sich gezeigt, daß es einfach durch pH-Einstellung des Oxidationsgemisches in den genannten Bereich möglich ist, die Bildung des toxischen N-Nitrosomorpholins zurückzudrängen und gleichzeitig ein Maximum an Oxidation von N-Methylmorpholin zu NMMO zu erreichen. Die pH-Abhängigkeit dieser beiden Reaktionswege ist in den beigefügten Abbildungen zu sehen und in der österreichischen Patentanmeldung A 1398/95 der Anmelderin beschrieben.

Es hat sich als äußerst vorteilhaft erwiesen, den pH-Wert der wäßrigen Lösung in den gewünschten Bereich zu bringen, indem die aufzuarbeitende Lösung über einen Kationenaustauscher geführt wird, welcher Morpholin absorbieren kann. Diese Maßnahme bewirkt zwei wichtige Effekte hinsichtlich der Reduzierung von Nitrosaminen. Durch den Kationenaustauscher wird Morpholin selektiv aus der Lösung entfernt, wodurch für die Neubildung von Nitrosaminen praktisch kein Morpholin mehr zur Verfügung steht. Durch die Abtrennung des im Vergleich zu den anderen Komponenten die höchste Basizität aufweisenden Morpholins wird zusätzlich der pH-Wert der Lösung eben in jenen Bereich gesenkt, in welchem die Bildung von NMMO hohe Werte erreicht, die Bildung von Nitrosaminen aber noch weiter gehemmt wird.

Der Kationenaustauscher weist zur Abtrennung von Morpholin am besten Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen auf.

Die kleinen Mengen an N-Nitrosomorpholin, die trotz der oben genannten Einstellung des pH-Wertes gebildet werden, können weitgehend zerstört werden, indem die wäßrige Lösung (C) während oder nach der Behandlung mit dem peroxidischen Oxidationsmittel mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, das im wesentlichen eine Wellenlänge von 254 nm aufweist. Die Gegenwart des peroxidischen Oxidationsmittels beeinträchtigt



diese Zerstörung nicht. Die Zerstörung von N-Nitrosomorpholin mit ultraviolettem Licht ist in der österreichischen Patentanmeldung A 1401/95 beschrieben.

Es sind Arbeitsvorschriften zur quantitativen Analyse von Nitrosaminen bekannt, welche eine UV-Bestrahlung und eine anschließende Bestimmung der entstandenen Nitrite anwenden (D.E.G. Shuker, S.R. Tannenbaum, Anal. Chem., 1983, 55, 2152-2155; M. Rhighezza, M.H. Murello, A.M. Siouffi, J. Chromat., 1987, 410, 145-155; J.J. Conboy, J.H. Hotchkiss, Analyst, 1989, 114, 155-159; B. Büchele, L. Hoffmann, J. Lang, Fresen.J.Anal.Chem., 1990, 336, 328-333). Diese analytischen Arbeitsvorschriften behandeln jedoch nicht die Zerstörung von N-Nitrosomorpholin.

Als peroxidisches Oxidationsmittel wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt  $H_2O_2$  eingesetzt. Dieses  $H_2O_2$  wird vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung mit 20-50 Gew.-%  $H_2O_2$  eingesetzt. Das  $H_2O_2$  wird am besten in einer Menge von 0,8 bis 2 Mol pro Mol N-Methylmorpholin eingesetzt.

Das ultraviolette Licht, mit welchem die wäßrige Lösung bestrahlt wird, stammt am besten von einer Quecksilber-Niederdrucklampe. Diese Niederdrucklampen besitzen ein Intensitätsmaximum bei 254 nm.

Zur erfindungsgemäßen Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe kann die Lampe in den Behälter, welcher das zu behandelnde Prozeßwasser enthält, eingehängt werden. Die Lampe kann aber auch auf eine andere Weise angeordnet werden. Ferner kann die Bestrahlung beispielsweise auch während eines kontinuierlichen Umpumpens der zu bestrahlenden Lösung in einem Dünnfilm-UV-Reaktor vorgenommen werden.

Die Bestrahlungsleistung kann z.B. 200 bis 500 mJ/cm<sup>2</sup> betragen und ist von der Konstruktion der Lampe und von den Prozeßbedingungen, insbesondere der Temperatur, abhängig. Auch

diese Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt ganz ohne zusätzliche Chemikalien aus.

Um nicht-umgesetztes N-Methylmorpholin, welches in der Lösung (D) noch enthalten ist, zu entfernen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Lösung (D) einer Destillation zu unterwerfen. Dabei entstehen Brüden, die nach Kondensation ein Lösung (E) ergeben, welche zumindest teilweise als Lösung (B) eingesetzt werden kann.

Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxidverfahren, bei welchem Cellulose in einer wäßrigen NMMO-Lösung zu einer formbaren Lösung gelöst, die erhaltene Lösung geformt und nach dem Formen in ein Fällbad geführt wird, wobei cellulosische Formkörper und ein gebrauchtes Fällbad gebildet werden, welches Fällbad zur Rückgewinnung von NMMO aufgearbeitet wird, wobei eine wäßrige Lösung erhalten wird, die N-Methylmorpholin enthält und die, gegebenenfalls zusammen mit im Aminoxidverfahren gebildeten Brüdenkondensaten, einer Oxidation unterworfen wird, um eine neue wäßrige NMMO-Lösung herzustellen, die erneut zur Herstellung einer formbaren Cellusolösung eingesetzt wird, das dadurch gekennzeichnet, ist, daß der bei der Aufarbeitung des gebrauchten Fällbades erhaltenen N-Methylmorpholin-haltigen Lösung neues N-Methylmorpholin zugesetzt wird, worauf die Lösung der Oxidation unterworfen wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird somit nicht NMMO, sondern N-Methylmorpholin, dem Aminoxidverfahren zugeführt und gemeinsam mit demjenigen N-Methylmorpholin, welches im Aminoxidverfahren durch Abbau von NMMO entsteht und in den diversen Prozeßflüssigkeiten, wie z.B. Brüdenkondensaten, die bei der Bereitung der formbaren Cellusolösung oder bei der Eindampfung des Fällbades anfallen, enthalten ist, zu NMMO oxidiert. Dem Fachmann steht es dabei frei, den Zeitpunkt der Zugabe von N-Methylmorpholin zu den aus dem Aminoxidverfahren

stammenden Prozeßwässern zu wählen, ohne dabei das Resultat des erfindungsgemäßen Verfahrens zu beeinträchtigen.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung noch näher erläutert. Die im Folgenden verwendeten Abkürzungen NMOR, NMMO, NMM und M stehen für N-Nitrosomorpholin, N-Methylmorpholin-N-oxid, N-Methylmorpholin bzw. Morpholin.

#### Beispiel 1

Eine Mischung von Brüdenkondensaten, die bei der Herstellung der formbaren Celluloselösung aus der Cellulosesuspension und bei der Eindampfung von aufzuarbeitendem Fällbad gebildet werden und NMMO und NMM enthalten, wird filtriert und in einer Umkehrosmoseanlage aufkonzentriert. Das so erhaltene Retentat enthält beispielsweise pro 1000 kg etwa 7 kg NMM und etwa 15 kg NMMO.

Diese Lösung wird pro 1000 kg mit 44,3 kg NMM versetzt und zur Oxidation in einen Reaktor eingebracht. Bei 65°C erfolgt unter Rühren über 10 Minuten die Zugabe von 79,5 kg 22%igem  $H_2O_2$ . Nach 7stündiger Reaktionszeit bei 70°C wird nicht-umgesetztes NMM bei vermindertem Druck von 100 mbar aus der Lösung abgedampft.

Im Destillationssumpf verbleibt eine wäßrige Lösung, welche 51,8 kg NMMO gelöst enthält und dem Aminoxidverfahren wieder zugeführt wird, d.h. zur Herstellung der Cellulosesuspension verwendet werden kann.

Das bei der Abdampfung anfallende Kondensat enthält nicht-umgesetztes NMM (19,5 kg) und wird mit 24,8 kg NMM versetzt und der nächsten Charge Retentat zugeführt.

#### Beispiel 2

Eine Mischung von Brüdenkondensaten, die bei der Herstellung der formbaren Celluloselösung aus der Cellulosesuspension und bei der Eindampfung von aufzuarbeitendem Fällbad gebildet werden und NMMO und NMM enthalten, wird filtriert und in einer Umkehrosmoseanlage aufkonzentriert. Das so erhaltene Retentat enthält beispielsweise pro 1000 kg etwa 7 kg NMM und etwa 15 kg NMMO.

Diese Lösung wird pro 1000 kg mit 44,3 kg NMM versetzt und anschließend über einen Kationenaustauscher gereinigt. Die gereinigte Lösung wird zur Oxidation in einen Reaktor eingebracht. Bei 65°C erfolgt unter Rühren über 10 Minuten die Zugabe von 79,5 kg 22%igem  $H_2O_2$ . Nach 7stündiger Reaktionszeit bei 70°C wird die Lösung in einen zusätzlichen Behälter überführt und 10 Stunden mit ultraviolettem Licht einer Wellenlänge von 254 nm bestrahlt. Anschließend wird aus der Lösung nicht-umgesetztes NMM bei vermindertem Druck von etwa 100 mbar und einer Temperatur von 70°C abgedampft.

Im Destillationssumpf verbleibt eine wäßrige Lösung, welche 51,8 kg NMMO enthält. Diese Lösung wird dem Aminoxidverfahren zugeführt, d.h. zur Herstellung der Cellulosesuspension verwendet.

Das bei der Abdampfung anfallende Kondensat enthält nicht-umgesetztes NMM (19,5 kg) und wird mit 24,8 kg NMM versetzt und der nächsten Charge Retentat zugeführt.

### Beispiel 3

Eine wäßrige Lösung, welche pro Liter 42 µg NMOR, 459 mg NMMO, 4300 mg NMM und 200 mg M enthielt, wurde in einem UV-Reaktor mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Type Katadyn UV-Strahler EK-36, Nr. 79000; Hersteller: Katadyn) bestrahlt (Wellenlänge: 254 nm). Die Temperatur der wäßrigen Lösung war 60°C.

Die Konzentration an NMOR wurde mittels HPLC bestimmt (Säule: Hypersil ODS 250 x 4 mm; 50°C; Laufmittel: A = 0,6% Acetonitril; B = 49,7% H<sub>2</sub>O; Gradient 1 ml/min; 10 min. - 100% A; 7 min - 100% B; Detektor: UV 238 nm).

Nach einer Bestrahlungszeit von 150 Minuten nahm der Gehalt an NMOR im Prozeßwasser auf 40 µg/l ab. Nach weiteren 150 Minuten war kein NMOR mehr nachweisbar.

Nachdem kein NMOR mehr nachgewiesen werden konnte, wurde die Bestrahlung beendet und in Abständen von mehreren Stunden neuerlich auf NMOR geprüft. Es konnte kein NMOR nachgewiesen werden, womit bewiesen war, daß sich kein NMOR rückbilden kann.

#### Beispiel 4

Eine wäßrige Lösung, welche pro Liter 25 µg NMOR, 2530 mg NMMO, 3923 mg NMM und 30 mg M enthielt, wurde zur Oxidation von NMM zu NMMO mit 30%-igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt (Mol NMM/Mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1/1,2) und wie in Beispiel 3 beschrieben mit UV-Licht bestrahlt. Innerhalb der ersten 90 Minuten stieg die NMOR-Konzentration auf 45 µg/l an, was auf eine schnelle Reaktion des in der Lösung befindlichen M zurückzuführen ist. Anschließend nahm die Konzentration an NMOR wieder stark ab. Nach 6 Stunden war kein NMOR mehr nachweisbar.

Nach einer Gesamtoxidationszeit von 20 Stunden enthielt die Lösung 5386 mg NMMO/Liter. Dies entspricht einer Ausbeute von 62% der Theorie.

#### Beispiel 5

7 wäßrige Lösungen (50 ml) mit 284 ppb NMOR, welche pro Liter 6097 mg NMM, 272 mg M und 1085 mg NMMO enthielten, wurden mit HCl/NaOH auf die pH-Werte 4, 6, 7, 8, 10, 12 und 14 gebracht. Danach wurde wäßriges Wasserstoffperoxid mit 30 Gew.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in

einer Menge zugegeben, um einen Überschuß von 1,3 Mol, bezogen auf NMM, zu erreichen, und 4 Stunden auf 50°C erwärmt. Anschließend wurde die Ausbeute an neu gebildetem NMMO und die Konzentration an NMOR mittels HPLC (siehe Beispiel 3) bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 graphisch dargestellt.

In der Abbildung 1 ist als Abszisse der pH-Wert und als Ordinate die Ausbeute an gebildetem NMMO (% der Theorie) angegeben. Es ist klar zu erkennen, daß im Bereich zwischen 6,0 und 9,0 ein Maximum mit etwa 50% vorliegt. In der Abb. 2 ist als Abszisse ebenfalls der pH-Wert und als Ordinate die Konzentration (in ppb) an NMOR in der Lösung nach Oxidation angegeben. Es ist zu sehen, daß erst ab einem pH-Wert von 8-9 die Bildung des N-Nitrosomorpholins stark ansteigt. Im Bereich zwischen 6,0 und 9,0 ist somit die Bildung von NMMO maximiert und gleichzeitig die Bildung des toxischen N-Nitrosomorpholins minimiert. Dies gilt insbesondere für den pH-Bereich zwischen 7,0 und 9,0.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von N-Methylmorpholin-N-oxid in Wasser, welche im Aminoxidverfahren eingesetzt wird, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte, daß
  - (a) eine wäßrige Lösung (A) vorgesehen wird, welche N-Methylmorpholin enthält und aus dem Aminoxidverfahren stammt, wonach
  - (b) diese Lösung (A) mit einer weiteren wäßrigen Lösung (B) versetzt wird, welche N-Methylmorpholin enthält, wobei eine Lösung (C) entsteht, die
  - (c) mit einem Oxidationsmittel behandelt wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren, wobei eine Lösung (D) von N-Methylmorpholin-N-oxid in Wasser gebildet wird, die im Aminoxidverfahren eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Lösung (C) vor Behandlung mit dem Oxidationsmittel auf einen Wert zwischen 6,0 und 9,0 eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung (C) vor Behandlung mit dem Oxidationsmittel über einen Kationenaustauscher geführt wird, welcher Morpholin absorbieren kann.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kationenaustauscher Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel ein Peroxid eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung während oder nach der Behandlung mit dem Oxidationsmittel mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, das im wesentlichen eine Wellenlänge von 254 nm aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung (D) einer Destillation unterworfen wird, wobei Brüden entstehen, die nach Kondensation ein Lösung (E) ergeben, welche zumindest teilweise als Lösung (B) eingesetzt wird.
8. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxidverfahren, bei welchem Cellulose in einer wäßrigen NMMO-Lösung zu einer formbaren Lösung gelöst, die erhaltene Lösung geformt und nach dem Formen in ein Fällbad geführt wird, wobei cellulosische Formkörper und ein gebrauchtes Fällbad gebildet werden, welches Fällbad zur Rückgewinnung von NMMO aufgearbeitet wird, wobei eine wäßrige Lösung erhalten wird, die N-Methylmorpholin enthält und die, gegebenenfalls zusammen mit im Aminoxidverfahren gebildeten Brüdenkondensaten, einer Oxidation unterworfen wird, um eine neue wäßrige NMMO-Lösung herzustellen, die erneut zur Herstellung einer formbaren Celluloselösung eingesetzt wird,  
  
dadurch gekennzeichnet,  
  
daß der bei der Aufarbeitung des gebrauchten Fällbades erhaltenen N-Methylmorpholin-haltigen Lösung neues



N-Methylmorpholin zugesetzt wird, worauf die Lösung der Oxidation unterworfen wird.

1/1

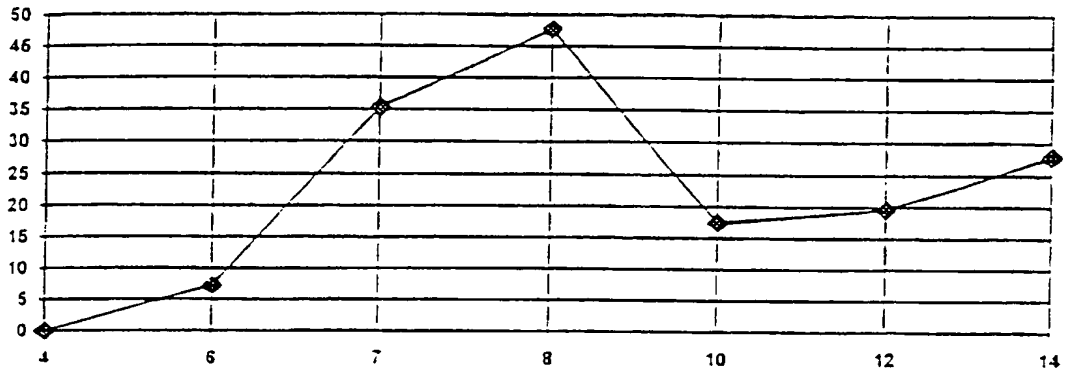


Abb. 1

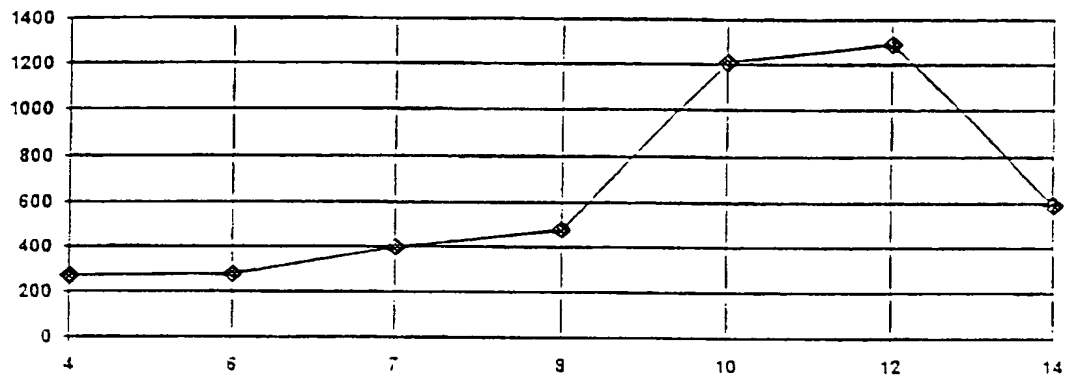


Abb. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/AT 97/00147

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D01F2/00 D01F13/02 C08B1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D01F C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 97 07138 A (CHEMIEFASER LENZING AG ;KALT WOLFRAM (AT); EICHINGER DIETER (AT);) 27 February 1997 cited in the application see the whole document ---	1-8
P,A	WO 97 07059 A (CHEMIEFASER LENZING AG ;HARFMANN PETER (AT); ASTEGGER STEPHAN (AT)) 27 February 1997 cited in the application see the whole document ---	1-8
A	WO 96 18761 A (AKZO NOBEL NV ;CONNOR HANS GEORG (DE); BUDGELL DEREK (DE)) 20 June 1996 see the whole document ---	1-8
-/-		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 1997

Date of mailing of the international search report

30. 10. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/AT 97/00147

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 679 739 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY) 2 November 1995 see the whole document</p> <p>-----</p>	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 97/00147

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9707138 A	27-02-97	AT 402510 B	25-06-97
		AT 139895 A	15-10-96
		AU 6695896 A	12-03-97
		EP 0787153 A	06-08-97
		NO 971721 A	10-06-97
WO 9707059 A	27-02-97	AT 402512 B	25-06-97
		AT 140195 A	15-10-96
		AU 6695996 A	12-03-97
		EP 0783460 A	16-07-97
		NO 971707 A	14-04-97
WO 9618761 A	20-06-96	AU 4342496 A	03-07-96
		EP 0797695 A	01-10-97
EP 0679739 A	02-11-95	US 5611932 A	18-03-97

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

intern als Aktenzeichen

PCT/AT 97/00147

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 D01F2/00 D01F13/02 C08B1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 D01F C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 97 07138 A (CHEMIEFASER LENZING AG ;KALT WOLFRAM (AT); EICHINGER DIETER (AT);) 27. Februar 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-8
P,A	WO 97 07059 A (CHEMIEFASER LENZING AG ;HARFMANN PETER (AT); ASTEGGER STEPHAN (AT)) 27. Februar 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	WO 96 18761 A (AKZO NOBEL NV ;CONNOR HANS GEORG (DE); BUDGELL DEREK (DE)) 20. Juni 1996 siehe das ganze Dokument ---	1-8
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Oktober 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30. 10. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00147

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 679 739 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY) 2.November 1995 siehe das ganze Dokument -----	1-8

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/AT 97/00147

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9707138 A	27-02-97	AT 402510 B	25-06-97
		AT 139895 A	15-10-96
		AU 6695896 A	12-03-97
		EP 0787153 A	06-08-97
		NO 971721 A	10-06-97
-----	-----	-----	-----
WO 9707059 A	27-02-97	AT 402512 B	25-06-97
		AT 140195 A	15-10-96
		AU 6695996 A	12-03-97
		EP 0783460 A	16-07-97
		NO 971707 A	14-04-97
-----	-----	-----	-----
WO 9618761 A	20-06-96	AU 4342496 A	03-07-96
		EP 0797695 A	01-10-97
-----	-----	-----	-----
EP 0679739 A	02-11-95	US 5611932 A	18-03-97
-----	-----	-----	-----